

Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2004

PCT/JP 03/04333

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

04.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-103511

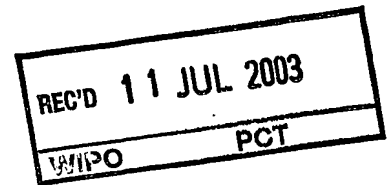
[ST.10/C]:

[JP2002-103511]

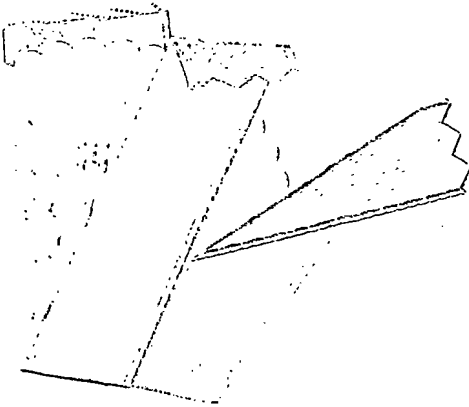
出 願 人

Applicant(s):

帝人ファイバー株式会社



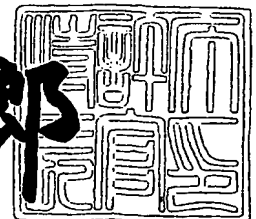
**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2003年 6月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035812

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P35390  
 【提出日】 平成14年 4月 5日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 G01J 3/447  
 D01F 8/04  
 D02G 3/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内

【氏名】 吉村 三枝

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内

【氏名】 庵原 耕一

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学干渉性繊維の識別方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 屈折率の異なる互いに独立したポリマー層の交互積層体からなる光学干渉性繊維を識別するに際し、該光学干渉性繊維が平面状に配列された繊維群に対し、偏光板のスリット軸を繊維の配向方向に配置した場合の偏光板スリットからの透過光（P 偏光）と、繊維の配列方向に直角に配置した場合の偏光板スリットからの透過光（S 偏光）との色差の大小によって判別することを特徴とする光学干渉性繊維の識別方法。

【請求項 2】 P 偏光と S 偏光とを分光光度計により測定し、その色差（ $\Delta E$ ）が 3.0 以上のとき良好な光学干渉性能を有するとする請求項 1 記載の光学干渉性繊維の識別方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、屈折率の異なる互いに独立したポリマー層の交互積層体からなる光学干渉性繊維を識別する方法に関するものである。さらに詳しくは、審美性に優れた光学干渉性繊維を簡便な方法で識別する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

屈折率の異なる互いに独立したポリマー層の交互積層体からなる光学干渉性繊維は、自然光の反射・干渉作用によって可視光線領域の波長を干渉発色する。その発色は金属光沢のような明るさがあり、特性波長の純粹で鮮明な色（単色）を呈し、染料や顔料の光吸収による発色とは全く異なった審美性を発現する。このような光学干渉性繊維は、特開平 7-34324 号公報、特開平 7-34320 号公報、特開平 7-195603 号公報、特開平 7-331532 号公報、特開平 10-846815 号公報等に関示されている。このような光学干渉性繊維はその審美性故に、商品の商標・ロゴマークなどに刺繍糸として使用されることが多い。

## 【 0 0 0 3 】

ところで、商標・ロゴマークにおいては商品の真贋を確実に判別する機能が重要であり、使用されている刺繍糸自体が自己識別機能を有していれば、これにより確実に真贋を識別すること可能となる。しかしながら、上述のような光学干渉性繊維は、特に一軸配向した光学干渉繊維は、そのポリマーの組合せによって審美性が大きく変わり、それを簡便に識別する方法は今までに知られておらず、早急な対策が望まれていた。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、屈折率の異なる互いに独立したポリマー層の交互積層体からなる光学干渉性繊維を、特に一軸配向された光学干渉性繊維を簡易に、かつ確実に識別する方法を提供することにある。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために、屈折率の異なる2種のポリマー組み合わせの交互積層体からなる光学干渉性繊維、特に審美性に優れた一軸配向した光学干渉性繊維の光学干渉性を鋭意解析した結果、自然界とは逆の反射光偏光特性、すなわち、自然界での反射光偏光はS偏光が優勢であるのに対し、該光学干渉性繊維の反射光偏光はP偏光が優勢という特異な機能を発現することを突き止め、本発明に至った。

## 【 0 0 0 6 】

かくして、本発明によれば、屈折率の異なる互いに独立したポリマー層の交互積層体からなる光学干渉性繊維を識別するに際し、該光学干渉性繊維が平面状に配列された繊維群に対し、偏光板のスリット軸を繊維の配向方向に配置した場合の偏光板スリットからの透過光（P偏光）と、繊維の配列方向に直角に配置した場合の偏光板スリットからの透過光（S偏光）との色差の大小によって判別することを特徴とする光学干渉性繊維の識別方法が提供される。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の識別方法は、屈折率の異なる互いに独立したポリマー層の交互積層体からなり、光学干渉性能により純粋で鮮明な発色性を有する光学干渉性繊維に適用する。該光学干渉性繊維の断面形状は、図1に示すように、屈折率の異なる2種のポリマー層（ポリマーA層、ポリマーB層）が多数交互に積層した扁平形状（交互積層体）をなしている。異なるポリマー層の交互積層体部におけるそれぞれの厚みは、通常0.02～0.3  $\mu\text{m}$ の範囲である。また、図2に示すように、交互積層体部の周囲には、厚みが2～10  $\mu\text{m}$ の保護層部が存在することもある。また、異なるポリマー層の交互積層体部における互いに独立したポリマー層の積層数は、5～120層の範囲である。

## 【0008】

また、該光学干渉性繊維が布帛に配置された時、光学干渉性が損なわれないように、繊維断面の長径の長さWと短径の長さTとの比（W/T）で表した扁平比は4～15の範囲となっている。

## 【0009】

光学干渉性繊維を構成するポリマーは、各々の溶解度パラメーターが0.8～1.2の範囲でのもので、屈折率の異なる2種のポリマーからなっている。例えば、高屈折率側のポリマーをA成分、低屈折率側のポリマーをB成分とすれば、A成分としてスルホン酸金属塩基を有する二塩基酸成分が全二塩基酸成分当たり0.3～10モル%共重合しているポリエチレンテレフタレートと、B成分として酸価が3以上を有するポリメチルメタクリレート；A成分としてスルホン酸金属塩基を有する二塩基酸成分をポリエステルを形成している全二塩基酸成分あたり0.3～5モル%共重合しているポリエチレンナフタレートと、B成分として脂肪族ポリアミド；A成分として側鎖にアルキル基を少なくとも1個有する二塩基酸成分および／またはグリコール成分を共重合成分とし、該共重合成分を全繰返し単位当たり5～30モル%共重合している共重合芳香族ポリエステルと、B成分としてポリメチルメタクリレート；A成分として4,4'-ヒドロキシジフェニル-2,2-プロパンを二価フェノール成分とするポリカーボネートと、B

成分としてポリメチルメタクリレート；A成分としてポリエチレンテレフタレートと、B成分として脂肪族ポリアミド；との組み合わせ等が例示される。

#### 【0010】

このようなポリマーの組み合わせの交互積層体からなる光学干渉性繊維においては、繊維軸を垂直に切る面上で互いに直交する2つの屈折率成分が以下の関係にあり、屈折率異方性を有している。すなわち、 $|n_{1z} - n_{2z}|$ と $|n_{1x} - n_{2x}|$ との差が0.05以上となり、そのためと推定されるが審美性に優れた光学干渉性を呈する。

#### 【0011】

ここで、図3に示す如く、 $n_{1x}$ は、高屈折率層の積層断面長径方向に平行な屈折率成分、 $n_{2x}$ は低屈折率層の積層断面長径方向に平行な屈折率成分、 $n_{1z}$ は高屈折率層の積層断面短径方向に平行な屈折率成分、 $n_{2z}$ は低屈折率層の積層断面短径方向に平行な屈折率成分である。

#### 【0012】

さらに、このような屈折率構成を有する光学干渉性繊維は、自然界とは逆の反射光偏光特性、すなわち、自然界での反射光偏光はS偏光が優勢であるのに対し、該光学干渉性繊維の反射光偏光は、P偏光が優勢という特異な機能を発現する。ここでP偏光とは、偏光板のスリット軸を、平面状に引き揃えた配列繊維の長手方向に平行に配置して、繊維より反射されてくる光を観察した場合の偏光をいう。一方、S偏光とは、偏光板のスリット軸を、配列繊維の長手方向と直角に交差する位置に配置して、繊維より反射されてくる光を観察した場合の偏光をいう。

#### 【0013】

かくして、平面状に配列された繊維の長手方向に平行に偏光板をかざし、スリット部の明るさを目視し、引き続き偏光板を同一平面上で90度回転させ、スリット部を目視し、その明るさが大幅に減退していることが確認できれば、該繊維は特異な光学干渉性能を有する光学干渉性繊維であると、簡易に判定することができる。繊維が織編物となっている場合は、構成繊維を解きほぐし、適当な大きさの薄板（黒色板が好ましい）に繊維を配列して、判定を行う。商標・ロゴマー

クなどの刺繍の場合は、繊維が平行に配列されているので、そのまま刺繍部の上に偏光板をかざせば良い。

#### 【0014】

さらに、このようなP偏光とS偏光との色差は、市販の分光光度計にて、定量的に測定することができる。すなわち、薄板に引き揃え配列した繊維に光を当て、それからの反射光を検出する時、配列された繊維の長手方向および同一平面状で90度回転した位置に偏光板のスリット軸を配置して反射偏光の波長・反射光強度曲線を測定し、両方向の反射光の色差として表すことができる。このようにP偏光とS偏光との色差（以降 $\Delta E$ と称する）によって、光学干渉性繊維をさらに正確に識別することが可能となる。すなわち、 $\Delta E$ が3.0以上であれば、自然界とは逆のP偏光が優勢という特異な機能を有する光学干渉性繊維であると判別できる。

#### 【0015】

このように、本発明の識別方法によれば、光学干渉性繊維の特異的光学干渉性能を、偏光板をかざす角度を変えるのみで簡便に検出し、 $\Delta E$ を測定することによって、より正確に識別することができる。かくして、メーカーの商標・ロゴマーク等の用途に使用された繊維を特定することが可能であり、迅速で確実な商品の真贋判定を可能とする。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

##### （1）SP値およびSP比

SP値は、凝集エネルギー密度（ $E_c$ ）の平方根で表される値である。ポリマーの $E_c$ は、種々の溶剤に該ポリマーを浸漬させ、膨潤の圧が極大となる溶剤の $E_c$ を該ポリマーの $E_c$ とすることにより求められる。このようにして求められた各ポリマーのSP値は、「PROPERTIES OF POLYMERS」第3版（ELSEVIER）、792ページに記載されている。また、 $E_c$ が不明なポリマーである場合、ポリマーの化学構造から計算できる。すなわち、該ポ



リマーを構成する置換基それぞれの  $E_c$  の和として求めることができる。各置換基の  $E_c$  については、上述した文献の 192 ページに記載されている。この方法により、例えば共重合を行ったポリマーについても SP 値を求めることができる。そして、SP 比は次のようにして求めた。

SP 比 = 高屈折率ポリマーの SP 値 (SP1) / 低屈折率ポリマーの SP 値 (SP2)

【0017】

## (2) 屈折率 $n_x$ と $n_z$

繊維を構成する 2 種のポリマーを各々個別に、該繊維を製造すると同じ条件で紡糸・延伸して各々単独の延伸糸を作成した。なお、紡糸口金には、0.3 mm  $\phi$  径の円形断面吐出孔を穿設したものをを用い、未延伸糸単糸繊度が 5.5 dte x となるように紡糸した。各々の延伸糸の複屈折率 ( $\Delta n$ ) を測定し、以下の計算で  $n_x$  および  $n_z$  を求めた。

$$n_p = (n_z + n_x + n_y) / 3$$

ここで、 $n_p$  はポリマー屈折率であり、ポリマーは一軸偏光体であるから、 $n_x = n_y$  とおくと、

$$n_z = 3n_p - 2n_x$$

ゆえに、測定した  $\Delta n = n_z - n_x = (3n_p - 2n_x) - n_x$  から、

$$n_x = (3n_p - \Delta n) / 3$$

$$n_z = \Delta n + n_x$$

ここで、複屈折 ( $\Delta n$ ) は、1-ブROMONAFタレンを浸透液として用いて、偏光顕微鏡にて波長 546 nm の単色光を用いて、干渉縞を測定し、下記式より算出した。

$$\Delta n = 546 \times (n + \theta / 180) / X$$

ここで、 $n$  : 縞数、 $\theta$  : コンペンセーター回転角度、 $X$  : 繊維直径

【0018】

## (3) 偏光特性目視

黒色板に 50 本の繊維を、間隔を開けずに、平行に配列し、偏光板のスリット軸を、平面状に引き揃えた配列繊維の長手方向に平行に配置して、スリット部の

明るさを目視し、引き続き偏光板を同一平面上で90度回転させ、スリット部を目視し、偏光板の回転前後でその明るさの違いを以下の基準で判定する。

光学干渉性良好：偏光板の回転前後でスリット部明るさの差が目視判別できる。

光学干渉性不十分：偏光板の回転前後でスリット部明るさに差が認められない。

#### 【0019】

##### (4) 偏光特性 ( $\Delta E$ )

黒色板に繊維を40本/1cmの巻密度で、0.27cN/dtex (0.3g/de) の巻張力で巻きつけ、マクベス (Macbeth (登録商標)) 社分光光度計 Color-Eye 3100 (CE-3100) にてD65光源で測色する。測定窓は大窓25mm $\phi$ 、表面光沢を含む、光源に紫外線を含む条件にて測定した。このとき、反射光検出窓に偏光板を設置し、繊維の長手方向およびその直角方向とに配置された偏光板のスリットを通過してくる偏光の波長・強度曲線を測定し、得られたデータから両方向の反射光の色差 ( $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  のベクトル和：強度と光調の差)  $\Delta E$  を求めた。

#### 【0020】

##### (5) 扁平比

薄層断面切片とした繊維断面プレパラートを光学顕微鏡下で写真にとり、繊維断面の長軸の長さ (W) と短軸の長さ T を測定し、下記式で計算した。

$$\text{扁平比} = W / T$$

#### 【0021】

##### (6) ポリマー層およびポリマー保護層平均厚み、(nm)

繊維単糸断面を電子顕微鏡で観察し、積層面の各々のポリマー層の厚みおよび保護層の厚みを測定し、その平均値をポリマー層平均厚み (nm) とした。

#### 【0022】

##### [実施例1]

表1に示す2種のポリマーの組み合わせからなり、図2で示されるような断面形状で、扁平比8.0であり、表1に示すような平均厚みの交互積層体層が各々20個存在する断面形状を有する7種の繊維 (繊維1~7) を識別用試料繊維として準備した。別途、表1に示す各ポリマーを前記(2)「屈折率  $n_x$  と  $n_z$  の

測定」に記述する方法で紡糸、延伸し、得られた各々の延伸系の複屈折率 $\Delta n$ を測定し、おのこの屈折率 $n_x$ と $n_z$ を計算し、表2に示す結果を得た。

準備した繊維試料について、偏光板で識別した結果および偏光特性( $\Delta E$ )測定結果を表2に示す。

【0023】

【表1】

試料番号	繊維1	繊維2	繊維3	繊維4	繊維5	繊維6	繊維7
ポリマーA	I-PENFT <sup>*1</sup>	I-PET <sup>*2</sup>	NPG-PET1 <sup>*3</sup>	I-PET2 <sup>*4</sup>	PC <sup>*5</sup>	PENFT <sup>*6</sup>	PS <sup>*7</sup>
ポリマーB	NY6 <sup>*9</sup>	PMMA <sup>*9</sup>	PMMA <sup>*9</sup>	NY6 <sup>*9</sup>	PMMA <sup>*9</sup>	PET <sup>*10</sup>	NY6 <sup>*9</sup>
SP(1)	21.2	21.5	21.0	21.5	20.3	22.2	17.4
SP(2)	22.5	18.3	18.3	22.5	18.3	21.5	22.2
SP比	0.94	1.17	1.15	0.96	1.11	1.03	0.77
W1 <sup>*11</sup> (nm)	80	95	70	72	78	70	120
W2 <sup>*11</sup> (nm)	85	110	73	78	80	61	150

\*1. I-PENFT: 5-ナトリウムイソフタル酸 1.5mol%共重合ポリエチレン 2,6-ナフタレート

\*2. I-PET1: 5-ナトリウムイソフタル酸 1.5mol%共重合ポリエチレンテレフタレート

\*3. NP-PET: ネオペンチルグリコール 20mol%共重合ポリエチレンテレフタレート

\*4. I-PET2: 5-ナトリウムイソフタル酸 0.8mol%共重合ポリエチレンテレフタレート

\*5. PC: ポリカーボネート

\*6. PENFT: ポリエチレン 2,6-ナフタレート

\*7. PS: ポリスチレン

\*8. NY6 ナイロン-6

\*9. PMMA: ポリメチルメタクリレート

\*10. PET: ポリエチレンテレフタレート

\*11: W1: ポリマーA層平均厚み、W2: ポリマーB層平均厚み

【0024】

【表 2】

試料番号	繊維 1	繊維 2	繊維 3	繊維 4	繊維 5	繊維 6	繊維 7
n1x	1.632	1.561	1.550	1.561	1.567	1.632	1.594
n1z	1.750	1.694	1.651	1.694	1.666	1.750	1.588
n2x	1.513	1.492	1.492	1.516	1.482	1.564	1.516
n2z	1.565	1.472	1.472	1.569	1.477	1.694	1.557
n1x-n2x	0.119	0.069	0.058	0.045	0.085	0.071	0.078
n1z-n2z	0.185	0.222	0.178	0.125	0.189	0.056	0.031
$\Delta n12^{*12}$	0.066	0.153	0.120	0.080	0.104	-0.015	-0.047
偏光特性目視 (光学干渉性)	良好	良好	良好	良好	良好	不十分	不十分
$\Delta E$	3.36	14.9	13.8	10.6	7.19	0.83	0.35
波長 <sup>*13</sup>	527	631	438	470	487	430	840

\*12.  $\Delta n12 = |n1z-n2z| - |n1x-n2x|$

\*13.  $\Delta E$  測定波長

【0 0 2 5】

表 1、2 から明らかなように、繊維 1～5 については、偏光板による偏光特性目視で「光学干渉性良好」と判定され、得られた繊維の干渉反射光は偏光特性  $\Delta E$  が 3.0 以上であり、自然光には認められない特異的な偏光性を示しており、特異な光学干渉性能を有する光学干渉性繊維であると識別できた。またこれら繊維 1～5 は、純粹で鮮明な発色を呈し、審美性の高い外観を呈していた。一方、繊維 6 では、偏光板による偏光特性目視で「光学干渉性不十分」と判定され、偏光特性  $\Delta E$  が 3.0 未満であり、特異的な偏光性は認められなかった。繊維 6 においては交互積層体を構成する両ポリマーの光学異方性が同等レベルであるためと推定される。交互積層体層の厚みが大きい繊維 7 では、偏光板による偏光特性目視で「光学干渉性不十分」と判定され、偏光特性  $\Delta E$  がさらに小さい値となり、特異的な偏光性は認められなかった。交互積層体層の厚みが大きいと、目視で識別不可能な近赤外領域の干渉反射光が発現したものと推定される。繊維 6～7 の発色は不鮮明であり、審美性のある外観からはほど遠いものであった。

【0 0 2 6】

【比較例 1】

金属蒸着を施したフィルムを繊維状にスリットして作成した光学干渉性を有する意匠系について、実施例 1 と同様にして偏光特性  $\Delta E$  を測定したところ、0.

59であり審美性は不十分なものであった。

【0027】

【発明の効果】

本発明によれば、光学干渉性繊維の特異的光学干渉性能を簡便にして、正確に識別することができるので、メーカーの商標・ロゴマーク等に光学干渉性繊維を用いることにより、迅速で確実な商品の真贋判定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用する光学干渉性繊維の断面の1態様を示した模式図。

【図2】

本発明を適用する光学干渉性繊維の断面の他の1態様を示した模式図。

【図3】

本発明を適用する光学干渉性繊維の屈折率成分の1態様を示した模式図。

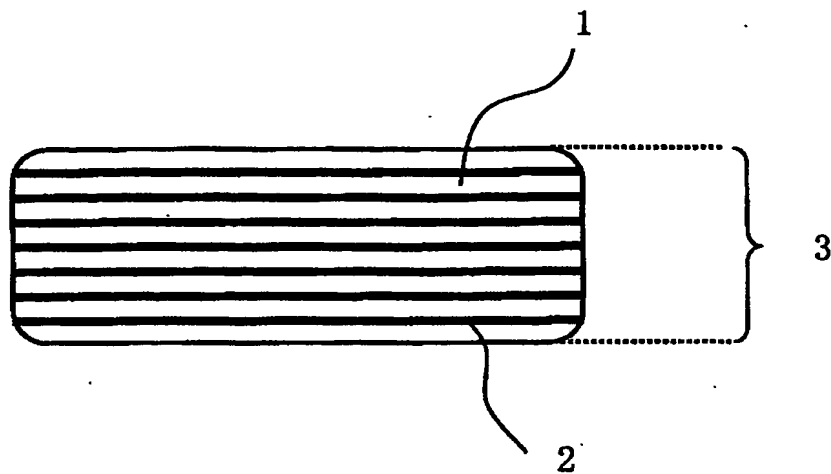
【符号の説明】

- 1 : 高屈折率ポリマーよりなる層
- 2 : 低屈折率ポリマーよりなる層
- 3 : 交互積層体部
- 4 : 保護層
- $n_x$  : 積層断面長径方向に平行な屈折率成分
- $n_z$  : 積層断面短径方向に平行な屈折率成分

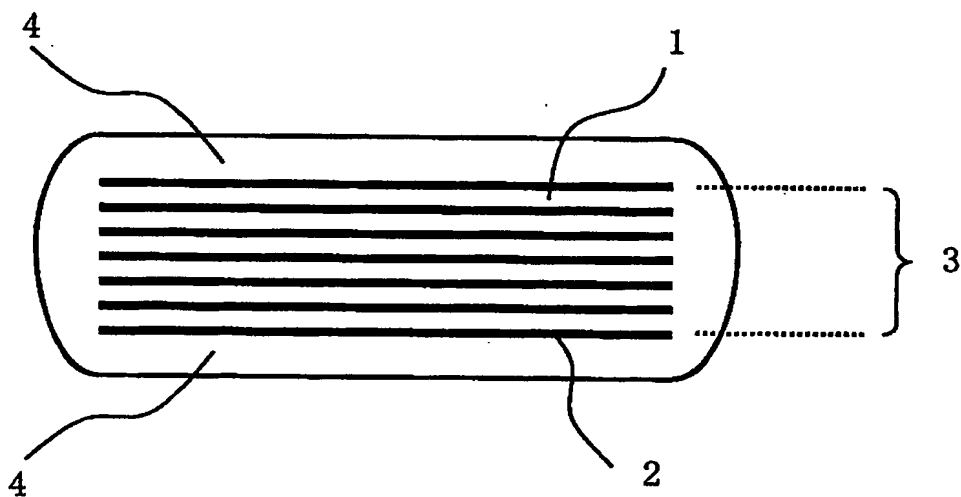
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 屈折率の異なる互いに独立したポリマー層の交互積層体からなり特異な光学干渉性能を有する繊維を簡易に、確実に識別する方法を提供する。

【解決手段】 平面状に配列された識別対象とする繊維群に対し、偏光板のスリット軸を繊維の配列方向に配置した場合の偏光板スリットからの透過光（P 偏光）と、繊維の配列方向に直角に交差するように配置した場合の偏光板スリットからの透過光（S 偏光）との色差の大小によって識別する。

【選択図】 なし



【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【整理番号】 103511C

【提出日】 平成15年 4月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

    【出願番号】 特願2002-103511

【承継人】

    【識別番号】 302011711

    【氏名又は名称】 帝人ファイバー株式会社

【承継人代理人】

    【識別番号】 100099678

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三原 秀子

【提出物件の目録】

    【物件名】 会社分割承継証明書 1

    【援用の表示】 特願 2 0 0 2 - 3 4 6 8 5 7 の出願人名義変更届に添付  
                    のものを援用する。

    【包括委任状番号】 0203437

【その他】 登記簿謄本は、手続補正書にて追って提出いたします。

【プルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
氏 名 帝人株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月16日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
氏 名 帝人株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[302011711]

1. 変更年月日

2002年 2月25日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号

氏 名

帝人ファイバー株式会社